



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1939, 13(4): 157-166

ISSUE DATE:

1939-08-31

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46194>

RIGHT:

抄 録

34. 二原子分子のイオンの性質

F. T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1051 (1939).

HXの如き二原子分子の正規状態を研究する時に、一部は共結合、一部はイオン結合の性質を有することが考へられる(*J. Am. Chem. Soc.*, 54, 988 (1932)). 定性的に、双極子能率の値から HX のイオンの性質は原子番数の増加と共に減ずることが知られてゐる。然し分子に對する兩者の状態(共結合及び電離の状態)に就いて、定量的な簡単な方法は未だ提出されてをらぬのである。F. T. Wall は實際のポテンシャルエネルギー曲線及び理想化されたイオン並びに共結合曲線から、兩者の状態の相互比を測定する方法を述べてゐる。

波動函数 Ψ_c , Ψ_i が夫々分子の純粹の共結合及びイオン結合状態を表はすと考へると、實際の分子に對する波動函数は近似的に次の如く表される。

$\Psi = \Psi_c + a\Psi_i$, a は二つの状態の相互比に由來する因子である。其の系のエネルギーを W とすると

$$W = \int \Psi^* H \Psi d\tau / \int \Psi^* \Psi d\tau \dots\dots\dots (1)$$

展開して

$$W = \frac{H_{cc} + aH_{ci} + aH_{ic} + a^2H_{ii}}{1 + 2aJ + a^2} \dots\dots\dots (2)$$

茲に $J = \int \Psi_c^* \Psi_i d\tau = \int \Psi_i^* \Psi_c d\tau$, $H_{ci} = \int \Psi_c^* H \Psi_i d\tau$ 等。

a , J , H_{cc} , H_{ci} , H_{ic} , H_{ii} , W は總て核間距離 r に關係する。分子の實際のエネルギーは因子 a に對して W を極小にすることにより最も良く與へられる。 $\partial W / \partial a = 0$ とすると

$$H_{ic} + H_{ci} = \frac{2(a+J)H_{cc} - 2a(1+J)H_{ii}}{1-a^2} \dots\dots\dots (3)$$

(2) と (3) より、

$$W = (H_{cc} - a^2 H_{ii}) / (1 - a^2) \dots\dots\dots (4)$$

之を a^2 に就いて解けば、

$$a^2 = (H_{cc} - W) / (H_{ii} - W) \dots\dots\dots (5)$$

扱て H_{cc} 及び H_{ii} は、夫々若し其の分子が純粹な共結合又は純粹なイオン結合である場合に分子が持ち得るエネルギーである。 H_{cc} , H_{ii} を夫々 W_c , W_i で置換すると(6)式の如くなる。

$$a^2 = (W_c - W) / (W_i - W) \dots\dots\dots (6)$$

W_c , W_i , W が如何に r に關係してゐるかを知れば、 a は r の函数として決定される。然し W_c 及び W_i に對する曲線は非常に正確には得られぬ。所が

核の距離が平衡の位置にある時は a の値は次の如くに問して得られる。即ち Pauling 及び Shermann (*J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1450 (1937)) によれば、HX 分子に對して W_c は(7)式の如く與へられる。

$$W_c(HX) = \sqrt{W(H_2)W(X_2)} \dots\dots\dots (7)$$

茲に $W(H_2)$ 及び $W(X_2)$ は H_2 及び X_2 の解離エネルギーである。斯様にすると HX の測定された解離エネルギーより $W_c - W$ が平衡の位置の核間距離に對して計算される。次に、 $W_i - W$ の値の決定は更に困難であるが茲に(8)式を假定する。

$$W_i = \frac{-e^2}{r} + \frac{B}{r^u} + I_H - E_X \dots\dots\dots (8)$$

e^2/r は普通のクーロンの項、 B/r^u は反撥ポテンシャル、 I_H 及び E_X は夫々 H の電離のポテンシャル並びに X の電子親和力である。恒数 B はイオンの半徑を導入すると消える。此の場合の半徑は單位配位数を持つたイオンに對してなければならぬ。Wall は(8)式を用ひて、反撥指數 u の種々の値に對し正規の共結合の核間距離に於ける HX のイオン結合エネルギーを計算した。其の結果によると、 a^2 の計算値は u の異つた値に對し餘り變化してゐない。 a に依つて決定されるイオンの性質は原子番数の増加と共に減ずることが見られる。若し Ψ_i 及び Ψ_c が直交性であれば双極子能率 μ は次の如く表はされる。

$\mu = \frac{a^2}{1+a^2} er$, 此處に双極子能率は全くイオンの性質に起因することを假定する。然し Ψ_i , Ψ_c は實際直交性を持たぬが、双極子能率は近似的に a^2 に比例するといつて差支へない。如何なる場合にも a は實際の波動函数に對して Ψ_i 及び Ψ_c の係数の比に等しい。

正規の状態に對して、イオンの半徑又はそれを僅かに超えた附近で a^2 は極大になる。それは $W_i - W$ がその半徑を僅かに超えた所で最小値になるからである。イオンの半徑に近似的に等しいか又大なる r に對して双極子能率が極大値を取ることも又考へられる。正規状態の双極子能率は核間距離が無限大になると零になる。著者によれば上述の方法は HX 以外の分子に、又イオン及び共結合以外の状態に於ける兩者の状態の寄與の相互比を決定するのに用ひ得る。要約するに分子の波動函数が $\Psi = \Psi_c + a\Psi_i$ で與

へられると假定すると、恒数 a は $a^2 = (W_c - W)/(W_i - W)$ で決定される。 a^2 に対する値は実験的に決定され、イオンの性質及び双極子能率と相関係してゐるのである。(清水)

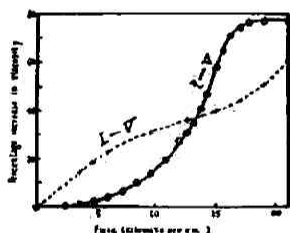
35. 液体の粘度に対する電場の影響

E. N. C. Andrade, *Nature*, 143, 26~7 (1939).

本報はこの3年間に互つて行はれた実験結果の豫報である。電場は液体の流れる方向に對して直角に或は平行にかけられ、直角の場合には、電極の間隔は 0.2mm の程度で、兩極面は極めて精密に平行に保たれて居る。

無極性の液体に對しては電場の影響は認められなかつた。(例へば CS₂ に就ては 40,000 volts/cm で影響なし)

有極性物質 (例へば ether, acetonitrile, acetone nitromethane, chloroform 及び methyl, ethyl, propyl, butyl, amyl acetates 等) では著しい影響が認められた。即ち粘度は電場の強さと共に増大し、次第に飽和粘度 η_s に近づく(圖參照)。 η_s は始めの80%も増大を示して居る。



而して、 η_s は電気伝導度 κ に比例し、且 η_s も κ も不純物に依て著しく影響される。例へば acetonitrile では $\kappa = 2.58 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ の時、 $\frac{\eta_s - \eta}{\eta} \times 100 = 115$ 之を繰返へし蒸留精製すると

$\kappa = 0.578 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ となつて、 $\frac{\eta_s - \eta}{\eta} \times 100 = 27$ 。

液流に直角に交流をかけた時には周波数が 400 迄は直流電圧の時と同じであるが、之以上になると次第にその効果が減少して、2000 程度の振動電圧では粘度に對する影響は現れなくなつた。

注意すべき事は、この不良導體($\kappa = 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) は高電圧の下に Ohm の法則に従はぬ事である。即電位傾度 2,500 volts/cm 程度になると電流が電位差

に比例しないのである。圖の破線はこの電流—電壓曲線を示すもので、氣體中の高電壓放電の場合を想起させる圖である。(後藤)

36. 表面張力と分子振動

L. Sibaiya & M. Rama, *Nature*, 143, 723 (1939).

Andrade は先年 (*Phil. Mag.*, 17, 497~511 (1934)) 液体の粘度 η に關し

$$\eta = \frac{4}{3} \frac{m\nu}{a}$$

なる關係を導いた。但し η は融點に於ける粘度、 m は分子の質量、 ν は Lindemann の振動數、 a は平均の分子間隔である。この簡單なる關係は多くの實驗事實と一致するものであつて、之に依て液体の粘性機構を窺ふ有力な根拠が與へられたわけである。

著者等は、表面張力の問題にも、この考へ方を適用せんとするのである。

今、融點に於て液体の單位表面のエネルギーは單位表面層の分子の全エネルギーに依て與へられ、その各分子は Lindemann frequency ν を以て振動して居るものと假定する。且その振動は振幅 a の單弦運動と考へると或假定の下に表面張力 γ に關し次の關係式が導かれる。

$$\gamma = \frac{2\pi^2 a^2}{a^3} m \nu^2$$

而して a/a は恒數と考へられるから結局

$$\nu = \kappa \sqrt{\frac{\gamma}{m}} \quad \dots \dots \dots (2)$$

となり、これはディメンジョンから見て正しい關係である。然るに

$$\nu = 2.80 \times 10^{12} \sqrt{T_s/MV^2} \quad \dots \dots \dots (3)$$

茲に T_s は融點、 M は分子量、 V は分子容積である。

故に(3)から求められる ν を $\sqrt{\frac{\gamma}{m}}$ で除すれば(2)に依て κ が得られる事になる。實際46種の物質(その中24種は元素)に就て計算して見ると κ は 1~3.5 の間の値をとり平均 2.34 となる。

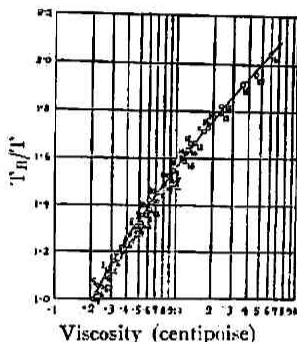
要するに液体の表面張力の温度に對する關係も粘性と同様の理論で説明されると云ふのである。

(後藤)

37. 液体の粘度

A. H. Nissan & L. V. W. Clark, *Nature*,
143, 722~3 (1939).

n-butane から n-octadecane 迄の n-パラフィン属の粘度 η の対数と T_B/T (T_B 沸点: T 測定温度) との関係を圖示すると第一圖のようになる (数字は各化合物の C の数を示す)。



第一圖

この結果から次の様な事がわかる。

(1) 比粘度曲線は n-パラフィン属に関して一定であつて、之に属する各化合物に共通である (低級分子は例外)。

(2) 各物質の粘度と構造の関係を考へんする場合、 T_B/T が基本的な値となる。

(3) この圖に表された粘度の温度範囲は從來の研究に比し遙に廣範圍を含むものであつて、而も $\log \eta$ が $\frac{1}{T}$ に對して直線でない事を示して居る。これは普通云はれて居る様に

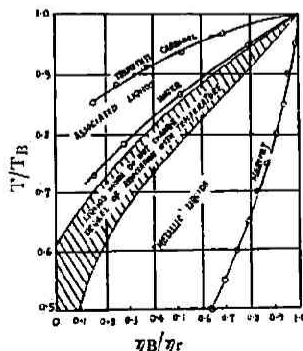
$$\eta = Ae^{B/T}$$

に於て、 B が一定ではなくて温度に依て變ると云ふ事になる。

他の同屬系に関しても同様な關係が成立するが、それよりも第二圖の如き表し方の方が更に一般的で便利である。即ち第二圖は η_B/η と T/T_B の關係を 137 種の液体に就て示したものである。この結果を總括すると

1) 斜線を施した部分には會合せぬ種類の液体或は温度に依て會合度の變化が少いものが含まれる。

2) これより上方には會合性の強い液体が含まれるが、その中で水は比較的會合性が弱



第二圖

い事を示して居る。

3) 下の方の部分には液状金属が属し、Hg が極めて規則的な曲線を畫く事が示されて居る。(後藤)

38. 液体の構造に就いて

E. P. Irany, *J. Am. Chem. Soc.*, 61,
1436~43 (1939).

氣體は、自由に運動をし、相互の影響の最も少い原子又は分子等から出来てゐる。結晶即ち眞の個體は、原子、イオン、電子等が、幾何學的に規則正しい配列をしてゐることが、X 線分析から知られてゐる。液体は、丁度氣體と個體の中間に位するものであるが、吾々の現在の知識は、液体に關して觀察された事實を、嚴密に説明出来る構造模型を與へるに充分でない。

今液体は、二次元の分子格子構造をした相と、此の相の間に、氣體状態に近い相とが平衡状態にある系とする。そしてこの平衡状態は、温度に支配されるが、外部の壓力には無關係であると考へる。此の様な假定の下に、著者は次の如き液体の状態式を得た。

$$\left(\frac{K\gamma}{\frac{1}{3}V} + P_e\right) \left[\frac{V}{1 - \frac{V-b}{a}\sqrt{\gamma(\gamma - cP_e)}} - b \right] = RT$$

茲に a, b, c は物質に特有の恒数、 K, R は一般的恒数、 V, P_e, T, γ 及び η は夫々容積、外壓絶対温度、表面張力並に粘度を表はす。

上記の式より温度、壓力、容積をパラメーターとした粘度式 η_l, η_p, η_v を導いた。

$$\eta_l = \frac{A_l}{[\theta^{3/10}(1 - \theta^{3/10})(1 + B_l - \theta/T)]^2}$$

$$(\theta = 1 - T/T_c)$$

$$\eta_p = \frac{A_p}{\frac{1}{2}\sqrt{V(V - B_p)^2} + cP_e}$$

$$\eta_v = \left[\frac{k \cdot v_1/v_2 \sqrt{\eta_1 + \sqrt{\eta_2}}}{k \cdot v_1/v_2 + 1} \right]^2$$

但し A_l, B_l, A_p, B_p は物質に特有の恒数、 T_c は臨界温度。

η_v は混合することにより、エネルギーの受授がなく、成分の體積は加成性である様な二液体の混合物に關する式である。 v_1, v_2 及び η_1, η_2 は夫々第一並に第二の成分の容積及び粘度、 k は系に特有の恒数である。

η_l, η_p 及び η_v に依る計算値は、廣い範圍に互り

實測値と一致してゐる點を擧げて、最初の式の妥當性を強調してゐる。一例として η_v に依る計算値と實測値の一致を、エチルエーテルとフェニルエーテルとの混合物に就いて示すと次表の如くである。

容 積 % (フェニルエーテル)	計算値	實測値
0	0.223	0.2213
13.26	0.305	0.3106
29.84	0.455	0.4551
38.61	0.567	0.5733
49.72	0.758	0.7614
59.50	0.993	0.9926
67.49	1.253	1.258
75.69	1.612	1.631
84.50	2.157	2.153
90.91	2.711	2.737
95.29	3.199	3.158
100.0	3.864	3.864

(山北)

39. 水素及び重水素の鐵への擴散

Ⅰ. 水素と他の瓦斯との混合物に於ける量光放電

A. Güntherschulze und A. Winter, Z.

Physik., 112, 648-653 (1939).

第一報 (本誌 13, 118 (1939) 抄 22) に於けると同一の方法に依つて水素と他の瓦斯との混合瓦斯の厚さ 0.1mm の鐵板に對する擴散を研究した。

1) D_2-O_2 混合瓦斯。 H_2 と D_2 との挙動は全く同じであつて、 D_2 の擴散は少量の O_2 の添加に依り強く減少させられる。之は水素を通過せしめない酸化鐵の生成によるものと想像される。

2) 高純度の水素。 P_2O_5 を底部に有する特別の放電容器を用ひて痕跡の酸素を除去する様にして同一の實驗を行つて見た。 P_2O_5 で處理したものは處理しないものより遙かに透過性がよくなる。而も此の場合陰極上に飛來する瓦斯の量はイオンの量から計算するよりも非常に大である。此の事は第一に水素分子の飛來のエネルギーが、その鐵表面上に於ける原子への解離エネルギーよりも大であるときに水素分子は鐵中に入り込む事、第二にイオンの瓦斯分子に對する衝突は方向を有するもので、衝突された瓦斯分子は陰極の方へ加速され、その受取つた衝突エネルギーを陰極に與へるためであるとして説明される。

3) H_2-N_2 。25% N_2 と 75% H_2 の場合は NH_3 を生じ液體空氣で冷却すると凝固して來る。

4) H_2-Ar 。陰極電壓降下が 2157, 1171 volt のとき 75%, 40% H_2 に於て擴散は急激に減少するが、237 volt のときは水素の割合が非常に小さくならなければ急激な減少は起らない。かゝる減少は鐵表面の水素に對する透過性が Ar により閉塞されると考へるべきである。尙 237, 1157 volt のときは 25%, 11.9% Ar に於て擴散は極大値をとる。此の説明は困難であるが、Ar の存在に於て H_2 が強く解離し、更に H_2^+ -イオンから多くの H^+ -イオンが出來て之が鐵の中へ深く浸入するためと考へられるであらう。次に一旦 Ar によつて閉塞された鐵は時間と共にその透過性を次第に増して來るが、之は Ar が鐵中を極めて徐々に動き得るものである事を示す。而も透過性は更に増して正規の値よりも大となり極大値を経て再び正規の値に戻る。

H_2-Ne , H_2-He なる混合瓦斯に於ても全く Ar の場合と同様な關係を示す。 (長谷川)

40. ミトゲン線照射による重合反應の起現

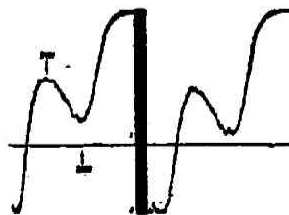
A. u. L. Gurwitsch, Acta Physicochim.

U. R. S. S., 10, 711-8 (1939).

生體より發する光線の一つにミトゲン線がある。之を照射する事によつてペプトン或はペプチドが重合反應を起すや否やを検したのが本論文の骨子である。

1) ペプトンの重合

ペプトン溶液の 10mm の層にミトゲン線を30分照射後其の影響を観察するに僅かではあるが明かに照射の影響としての重合反應の起現が認められた。ミトゲン線を照射した試料と照射しない試料に就いて其等の紫外中位部 (2800-2450Å) に對する吸收スペクトルを比較するに圖の如くなつた。圖は吸收スペクトルのフォトミ



ーター曲線で一見兩者は大差ないが少しく差異が認められる事は注目し値する。K (左) は照射しない場合で B は照射した場合

である。照射した場合には反應生成物として微量で

はあるが重合体の存在する事が明かにされた。

2) ペプチドの重合

ペプチドの稀薄水溶液にペプトンの場合と同様ミトゲン線照射を行つた場合其の影響は常に positive あてり重合反応の僅かながら進行する事が認められた。特に極少量の蛋白の共存する場合には可なり著明に影響が現はれる。之はミトゲン線照射によつてペプチドの分子を勵起すると同時に蛋白分子の存在によつて重合反応が促進されると考へられる。少量の蛋白は此の場合“重合反応の核”になつてゐると考へられる。之を要するにミトゲン線はペプトン、ペプチド等の有機物分子に對して常に positive な影響を與へ其等の分子を勵起し重合反応を起現せしめる。

(川北)

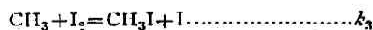
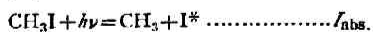
41. 活化メチルの光分解に於ける酸化窒素の影響

T. Iredale, *Trans. Farad. Soc.*, 35,
458-463 (1939).

CH_3I の光分解は光の吸収に依つて先づ CH_3^*I なる刺戟状態にある分子が生ずるものであるとして、 CH_3I と HI との相似から之等の混合物の光分解が研究されて來た。然し此の場合に光は双方の分子に依つても吸収されるから、反應は非常に複雑になつて來る。そこで CH_3I の分解に用ひられる光に無關係な NO の影響を見ようとした。

而して CH_3I の分解の際に CH_3 なる基が生ずるとすれば、之と NO と作用して CH_3NO を作る。之は固體として反應系中から除外されるから、若し反應中に CH_3 が出来るならば、 $\text{CH}_3 + \text{I}_2 = \text{CH}_3\text{I} + \text{I}$ 及び $\text{CH}_3 + \text{I} = \text{CH}_3\text{I}$ なる逆反應を NO の存在によつて防ぐ事が出来るわけで、従つて NO の存在は分解を促進する事が期待されるが、實驗結果も之と一致する。

CH_3^*I を考へる事は實驗結果に合はないので著者は次の機構を考へた。



此等の式より反應速度式として

$$\begin{aligned} \frac{d\text{I}_2}{dt} &= I_{\text{abs.}} \frac{k_3(\text{I}_2) + k_4(\text{I}) + k_2(\text{NO})}{k_2(\text{NO})} \\ &= I_{\text{abs.}} \frac{(\text{NO})}{\frac{k_3}{k_2}(\text{I}_2) + \frac{k_4}{k_2}(\text{I}) + (\text{NO})} \end{aligned}$$

$\frac{d\text{I}_2}{dt}$ は總べての沃素の増加の速度である。

比較的低温では (I_2) は直に一定値に達する。又 $\frac{k_4}{k_2}(\text{I})$ は一定の光の強さに對して一定となる。故に $\frac{k_3}{k_2}(\text{I}_2) + \frac{k_4}{k_2}(\text{I})$ は一定と取る事が出来る。従つて

$$\frac{d\text{I}_2}{dt} = A \frac{(\text{NO})}{K_2 + (\text{NO})}$$

K_2 の値は光の強さに非常に關係し、温度にはあまり關係しない。故に k_4/k_2 が非常に大なる値を取ると思へられる。

此處で述べた機構が正しいとすると量子生成率の最大値は1であると思へられるが、之は前に Bate & Spence が O_2 と CH_3I との混合物から得た結果と一致しない。此の點は更に研究を要するであらう。

(長谷川)

42. 固體の光に依る活性化及びその吸着に及ぼす影響

J. A. Hedvall & G. Cohn, *Nature*,
143, 330 (1939).

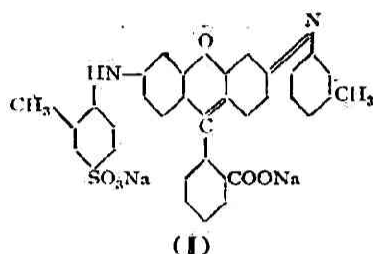
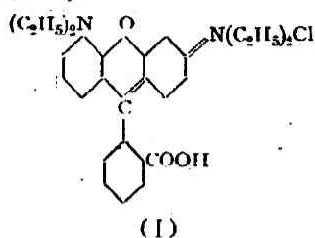
硫化カドミウムをフェノルフタレンのアルコール溶液に混合し一定時間これを震盪す。この際に光を照し又照さずに行ふ。これをアンモニウム硫酸第一鐵とキニン溶液にて濾過し、遠心器にかけて、苛性曹達を加へて、不吸着のフェノルフタレンを比色法にて測定する。その結果次の如し。

フェノルフタレン 吸着百分率		(200mg CdS 200cc) (50mg フェノルフタ レン/立 時間 30分)	
暗	黒	照	射
10		1.0	
9.2		0.7	
8.6		1.2	
9.4		1.8	

光を照すと吸着量を著しく減ずる。適當な條件を選んで硫化物に光を照すと吸着を全然止めることが出来ると思へられる。

同様な効果が多くの有機色素に就ても見られる。色素分子の或る基を變ずると光による吸着の變化に

顯著な影響が見られる。



即ち (I) の構造を有するキサンテンは光を照すと吸着量が 33% から 23% に減ずるが (II) は実際には変化なく 54% に止る。分離するために固体の吸着を行ふ際に光の照射による効果を用ふことが可能である。

著者等はこの原因を次の如く考へる。光の吸収により結晶格子内の粒子の電子の状態が変化して粒子間の引力が變じ、随つて結晶の化学的活性を決定する表面電場の電位に變位が起る。(石川)

43. 解離を伴ふ瓦斯の吸着

O. I. Leypunsky, *Acta Physicochim.*

U. R. S. S., 10, 529~38 (1939).

多原子分子の瓦斯が固体に吸着した場合、原子や基に解離する事が多い。吸着層に於ける解離の程度は表面に於ける吸着分子の解離熱 D_s の大きさによつて決定される。 D_s は氣相に於ける解離熱 D よりも小である。 D_s は次の如き輪行を考へると求められる。即ち分子の吸着、吸着層に於ける其の解離、出来た原子の蒸發及びその氣相に於ける其再結合。

$$D_s = D + U_m - 2U_a$$

此處に U_m は分子の吸着熱、 U_a は原子の吸着熱、但し本論文に於ては便宜上二原子分子を取扱つてゐる。

現て著者は一樣なる表面に吸着せる分子及び其の解離によつて生じた原子と氣相の瓦斯分子とが平衡状態にある場合に就て考察してゐる。即ち次の如き過程を含む平衡を考へた。吸着層に於ける分子の解離と原子の再結合、分子の蒸發と吸着。而して原子

の蒸發と吸着は無視してゐる。今 θ_a 及び θ_m を夫々原子及び分子で被はれた表面の fraction とすると

$$\frac{d\theta_a}{dt} = 2\theta_m\beta_d(1-\theta_a-\theta_m) - \beta_r\theta_a^2 = 0 \quad (1)$$

を得る。こゝに第一項は分子の解離を表はし第二項は原子の再結合を表はす。又

$$\frac{d\theta_m}{dt} = \frac{\mu}{N}(1-\theta_a-\theta_m) + \frac{\beta_r\theta_a^2}{2} - \theta_m\beta_d(1-\theta_a-\theta_m) - \theta_m\beta_m = 0 \quad (2)$$

こゝに第一項は分子の吸着、第二項は原子の再結合、第三項は分子の解離、第四項は分子の蒸發を表はす。 N は 1cm^2 に對する吸着場所の數 (約 10^{15})、 μ は氣相から表面への分子の流れ、 β 、 β_d 及び β_m は夫々再結合、解離及び分子の蒸發の確率である。(1)、(2) 式より次の二式を得る。

$$\theta_a = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{B^2}{A(B-1)}}} \quad (3)$$

$$\theta_m = \frac{1-\theta_a}{B} \quad (4)$$

こゝに

$$B = 1 + \frac{N\beta_m}{\mu}, \quad A = 2\frac{\beta_d}{\beta_r} = 2e^{-\frac{D_s}{RT}}$$

B の値の大なる時、即ち高温或は低壓の場合には

$$B = B - 1 = \frac{c}{p}$$

となり (3) 式は

$$\theta_a = \frac{\frac{1}{c}\sqrt{p}}{1 + \frac{1}{c}\sqrt{p}}$$

となる。之は曾て Fowler の得た式と同一の形である。

$B \gg 1$ 及 $B \gg A$ なる時、即ち表面が稀薄に被はれてゐる時には (3) 式は

$$\theta_a = \sqrt{\frac{A}{B}} = \sqrt{\frac{A}{c}}\sqrt{p}$$

となる。そして (4) 式は

$$\theta_m = \frac{1}{B}$$

となり之は Langmuir の吸着等温線の直線部分に相當する。

尚著者は分子瓦斯に接觸せる表面からの原子の蒸發即ち clean-up に就て論じてゐる。 1cm^2 より蒸發する原子の數を n とすれば

$$n = N\theta_a\beta_a$$

今被覆が疎であるとする結局

$$n = 5.4 \times 10^{24} \sqrt{\frac{f_0 f_a}{f_{fm}}} \sqrt{\frac{D}{p}} e^{-\frac{E}{2RT}} \dots (5)$$

となる。此處に f_0 等は恒数である。タンダステン上の水素の clean-up に對して Bryce の得た實驗式

$$n = 7 \times 10^{24} \sqrt{\frac{D}{p}} e^{-\frac{49200}{RT}}$$

は著者の得た(5)式とはよく一致してゐる。(田村)

44. 原子の不均一結合と金屬表面への吸着熱の計算の問題

A. Schechter, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 10, 379~88 (1939).

金屬表面での原子結合の過程は不均一接觸作用の見地より興味がある。この問題の解決には、原子の表面への吸着熱、原子の表面への移動、附着原子(Adatome)の相互作用、原子の不均一結合或は分子の解離の動力学的特性等に關する大きさを知る必要があるが、未だこれらの知識は少ない。著者達(*Acta Physicochim.*, 1, 318 (1934))は示差補償法により金屬線での自由原子の結合を種々の温度で研究した。

原子の混在する瓦斯を均一面に接觸せしめた時次の諸過程が考へられる。(1) 原子の吸着、(2) 分子の解離吸着、(3) 吸着層に於ける原子の結合、(4) 自由原子との衝突による原子の結合、(5) 分子の脱着、(6) 分子の不解離吸着、(7) 原子の脱着、(8) 表面との衝突による分子の解離(自由原子の生成)。しかして原子の分壓とか表面の温度によつてこれら諸過程の内どれかが支配する。例へば瓦斯中の原子濃度の少なる時は(1)~(3)、大なる時は(1)~(4)又は(2)~(5)の反應型が考へられる。

結合係数(結合原子数と表面に衝突する原子数の比)の温度關係を求める。先づ(1)~(4)型と假定すれば、單位時間單位面積に結合する原子数は

$$N_r = \gamma \cdot \mu \cdot \theta \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

θ : 層の厚さ, E : 結合の活性化熱, μ : 衝突原子数, $\gamma \approx 1$.

吸着平衡は結合により餘りさまたげられず、II 吸着は Langmuir 式に従ふとすれば

$$N_r = \frac{\mu^2 \cdot e^{-E/RT}}{\mu + \nu_0 \cdot e^{-Q/RT}}$$

$\nu_0 = 10^{13} \cdot N_{ad}$, N_{ad} : 單位面積にある吸着點, Q : 吸着熱.

從つて $N_r(T)$ 函數には次の如き T_m に極大を有する。

$$\frac{E\mu}{\nu_0} = e^{-\frac{Q}{RT_m}}(Q-E) \dots (1)$$

次に(3)型とすれば

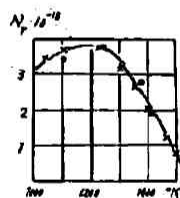
$$N_r(T) = \frac{k_0 \cdot \mu^2}{(\mu + \nu)^2} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad \nu = \nu_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

$$\frac{E\mu}{\nu_0} = e^{-\frac{Q}{RT_m}}(2Q-E) \dots (2)$$

となる。いづれの場合も結合係数は温度と共に最初増大するが原子の蒸發の盛んな高温になると減少する。

かゝる純動力学的の結合係数の外に高温にては熱力學的原因の係数を考へねばならぬ。例へば N_2 分子は大なる解離エネルギーの爲に 2000°K にても瓦斯中の原子平衡濃度は 0.01% 以下であるからこの影響は著しくないが、H や O では 1000°C でもかなり著しい。

N/Ni 系は純動力学的にて圖の如く $N_r(T)$ 關係は



N/Ni 系の $N_r(T)$ 理論曲線及び實驗値 (○ 温度上昇の際 × 温度減少の際 0.009 mmHg)

理論と實驗とよく一致する。尚この極大點より Q を求めたに $Q = 55000 \pm 2000 \text{ cal/Mol}$ となつた。N/Pt 系ではこれと異り室温より 1800°K まで結合係数は略 1 を示す。これはかゝる高温まで飽和吸着層が存在し即ち $\nu \ll \mu$, $N_r = \text{const}$ と考へられる。かゝる場合は吸着熱はその下限界値が得られるのみである。N/Pt 系では $Q \gg 68000 \text{ cal/Mol}$ である。その他 H/Pt 系 $\sim 61000 \text{ cal/Mol}$ H/W 系 $\sim 66000 \text{ cal/Mol}$ である。

更にかゝる吸着熱の計算値を種々の實驗結果と比較するに、 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ mmHg}$ 程度の壓の原子瓦斯では金屬表面上の吸着原子と自由原子との衝突により結合が起ると考へられる。(水渡)

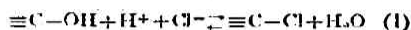
45. 表面反応に関する研究

I. 無灰炭に対する中性鹽溶液の作用

L. Lepin u. G. Strachowa, *Acta Physicochim.*

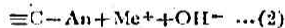
U. R. S. S., 10, 174~188 (1939).

前報 (*Z. physik. Chem.* [A], 176, 303 (1936)) にて無機強酸及び有機弱酸の水溶液の無灰炭への吸着の可逆性に就いて述べた。その際吸着等温線と脱着等温線は一致せず、ヒステリシスの現象を示す。且つ普通の状態では炭素表面は鹽基性の表面酸化物で覆はれてゐると考へられてゐるが、その水酸化物と酸との表面反応により吸着が起ると考へる。例へば



即ちかゝる吸着平衡は一種の加水分解平衡であつて、 $\equiv\text{C}-\text{OH}$ と $\equiv\text{C}-\text{Cl}$ の兩表面化合物の解離傾向、従つて水と酸との量即ち H^+ と OH^- のイオン濃度によりて決定される。この逆即ち表面鹽の加水分解による表面水酸化物の生成には溶液の稀釋を非常に大にせねばならぬ。

かゝる加水吸着“hydrolytische Adsorption”として中性鹽の吸着現象を検討するのは興味がある。この際も炭の次の如き表面酸化物と鹽との表面反応として説明される。



しかしこの逆反応は單なる稀釋では困難にて、アルカリの添加が必要である。實驗は、900°C にて CO_2 にて活性化した無灰の糖炭の 0.5~1g を用ひ KCl 及び BaCl_2 溶液を加へた。吸着及び脱着とも24時間で充分であり、吸着の温度係数は小なる爲室温 (18~22°C) で行つた。

KCl に關し、先づこの中性溶液の添加(吸着)と純水での稀釋(脱着)を交互に行つたのに、後者にて Cl^- イオンの脱着は起らず、 Cl^- イオンの吸着量は階段的に増加した。即ちこの際は溶解した KCl と炭の表面酸化物との間の表面反応は全く非可逆的である。一方、 KCl 添加と同時に生ずる OH^- イオンを中和すると (2) の反應は完全に右に移動し、反應生成物の最大量即ち Cl^- イオンの最大吸着量を知り得る。逆に中性鹽の稀釋と同時にアルカリを添加して OH^- イオンを増加すると (2) の反應は左に移り完全に Cl^- イオンを脱着する。即ち生成された表面鹽は完全に加水分解する。 ($\equiv\text{C}-\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \equiv\text{C}-\text{OH} + \text{H}^+$

Cl^-)。然して吸着の際も脱着の際も Cl^- イオンの吸着量と OH^- イオンの脱着量は等量である。依つて (2) の表面反應は可逆的に成立する。今、質量作用の法則が成立するとすれば平衡恒数は

$$K = \frac{[\equiv\text{C}-\text{An}] \times [\text{OH}^-]}{[\equiv\text{C}-\text{OH}] \times [\text{Cl}^-]}$$

$$\text{即ち } K = \frac{a_{\text{An}^-} \times C_{\text{OH}^-}}{a_{\text{OH}^-} \times C_{\text{Cl}^-}}$$

なんとなれば、表面化合物の量 $[\equiv\text{C}-\text{An}]$ 及 $[\equiv\text{C}-\text{OH}]$ はイオンの吸着量 a_{An^-} 及 a_{OH^-} に等しいから、更に炭の表面水酸化物の量は一定にて、しかも Cl^- イオン吸着量に比べ大と考へると KCl の場合 $K' = \frac{a_{\text{Cl}^-} \times C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{Cl}^-}}$ となり、 K' は實驗的によく一致の値を示す。

BaCl_2 の場合は少しく複雑である。反應生成物に酸化バリウムを生じ炭に吸着された炭酸とで不溶性の BaCO_3 を與へる。従つて Cl^- イオンの吸着量と OH^- イオンの脱着量は等量でない。しかし吸着に際して鹽酸を Cl^- イオンの吸着量だけ即ち生成される酸化バリウムと等量だけ加へ、脱着には Ba(OH)_2 の過剰を加へると (2) の表面平衡は完全に成立した。

(水渡)

46. 白金線表面に於ける酸化窒素とアムونياとの反應の動力學

E. A. Michailova, *Acta Physicochim.*

U. R. S. S., 10, 653~76 (1939).

アムونياを接觸酸化して硝酸を製造する場合固定窒素の一部は常に遊離窒素として失はれる。之は斯かる窒素を遊離する他の反應が平行して存在する爲である。斯かる平行反應としては NH_3 或は又その酸化中間體の NO の分解が考へられるが、更に又 $\text{NO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ なる反應も重要な役割を持つと思はれる。此の最後の反應は從來餘り研究されてゐないので、著者は特に此の反應を白金表面に就いて動力學的に研究した。

觸媒としては 0.1 mm の白金線 17 cm を使用し、その温度は之に通ずる電流の強さにより調節した。反應速度は壓力 2cmHg、温度 500°~550°C の範圍で靜的方法により測定した (反應系の容積は 800cc)。尚測定中反應系の氣體を水銀塊散ボムを用ひて循環させて、生成する H_2O を絶えず KOH により除

去した。

NO と NH_3 の比が 3:2 若しくは夫以上の場合には、反応量は $6\text{NO} + 4\text{NH}_3 = 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ なる式とよく一致するが、 NH_3 が過剰の場合には更に $\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{NH}_3$ 或は又 $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$ 等を生じ複雑となる。反応速度は夫々の反応氣體の分壓には餘り影響されないで、寧ろ其の比により支配され、 $\text{PNH}_3/\text{PNO} = 2$ 附近で極大値を示す。温度を變へた實驗から此の反応の見掛けの活性化エネルギーを求めると 24.8kcal となつた。著者は斯かる結果を NH_3 , NO, H_2O , N_2 等の吸着に關して従來得られた知識と併せ考へて次の反應式を導いた。

$$\frac{d\text{P}_{\text{N}_2}}{dt} = \frac{\text{P}_{\text{NH}_3}\text{P}_{\text{NO}}}{(\alpha\text{P}_{\text{NH}_3} + \beta\text{P}_{\text{NO}})^2}$$

上式は、此の反應が行はれる爲には反應氣體の兩方が共に Pt 上に吸着される事が必要である事及び Pt の活性表面は NH_3 と NO により殆ど覆はれ、生成物の H_2O と N_2 は殆ど吸着されない事を示す。上述の反應速度の極大點の存在は上式によりよく説明され、又個々の反應曲線も亦之によりよく表はされる。

反應前の白金表面の處理は反應速度に著しい影響を與へる。殊に酸素中で加熱する時は觸媒の活性が減ずるばかりでなく、反應開始に induction period を生じる。實際の硝酸製造の反應條件に於ては、本研究の結果から推定すると NO と NH_3 とが十分に速く反應する筈であるにも拘らず、生成する N_2 の量は夫程多くない。之は恐らく O_2 の吸着による毒作用の爲に NH_3 と NO との反應が著しく妨げられるからであらう。

(外山)

47. ベンゼンの水素添加の觸媒としての銅

V. N. Ipatieff, B. B. Corson & I. D.

Kurbatov, *J. Phys. Chem.*, **43**,

589~604 (1939).

種々の方法によつて作つた銅觸媒のベンゼン水素添加に對する活性度とその化學的組成及び物理的構造との關係を研究した。

銅の水素添加に對する活性度は痕跡の不純物の存在に依つて非常に左右されるもので、純粹の銅は常壓では殆ど活性を有しないが、0.1%の酸化ニッケルを含んだ酸化銅より作つたものは活性が強い。水酸化物又は鹽基性炭酸鹽より作つた純銅は0.2%以下の

酸素を含んで居るが、かゝる銅は常壓では殆ど接觸作用を示さない。然し高壓(150atm)では活性が強い。Ipatieff & Werchowsky の方法に依つて壓力をかけ銅イオンを還元して作つた純銅は大きな微結晶(0.05~0.5mm)より成つて居り、常壓に於ても高壓に於ても接觸作用を示さない。

0.1% Ni を含んだ酸化銅より作つた銅觸媒について温度と活性度との關係について實驗したが、活性度は 350~400°C に於て急激に減少する。

銅觸媒の表面を顯微鏡的に検査して之と水素添加能との關係を見た。活性なるものは個々の結晶の間に多くの裂目を有する微結晶の海绵狀構造であつた。不活性なものには3つの型があり、(1)平滑緻密で結晶面なく(2)平滑な丸い粒子より成り(3)大きな微結晶より成る。

放射性エマナチオン法を用ひて活性を有する銅の表面をしらべた結果、3.5%酸化クロムは銅の活性度を増すが之はその表面積を増加するためである事がわかつた。

(長谷川)

48. 粉末及び多孔物質上の反應の理論に就いて

J. B. Zeldowitsch, *Acta Physicochim.*

U. R. S. S., **10**, 583~92 (1939).

氣相と固相との反應又は不均一觸媒反應に於ては、反應物質の移動が非常に重要な問題となるが、之について2つの極限の場合が考へられる。反應速度が反應物質の移動速度よりも大なる時、觀察する反應速度は専ら移動の條件に依つて決定され、實際の反應速度を與へない(diffusional region)。反對に反應速度が小さい時は、反應が起つて居る表面の附近の反應物質の濃度は氣相の濃度とあまり變らない。従つて巨視的動力學は眞の反應動力學と一致する(kinetical region)。

反應物質が固體表面上を一様に近づき得る場合は、上の兩極限の場合の中間狀態(intermediate region)に於ける事情は簡單であるが、多孔物質の場合は一層複雑となる。反應速度が、表面の最も近づき難い部分への擴散の速度よりも小さい場合は過程は kinetical region で起り、最も近づき易い部分への擴散速度が、反應速度よりも小さい時は diffusional region で起る。而して之等の中間の狀態は大なる範圍に亙つて来る。かゝる範圍に於ては反應の浸透する深さは反

應速度の函数である事が特徴である。

$$D \frac{d^2c}{dx^2} = kSf(c) \quad (1)$$

此處に D は有効拡散を特徴づける要素、 c は表面からの距離 x に關係する反應質の濃度、 $kSf(c)$ は單位體積の觸媒について速度をあらはす要素で、その中 k は單位表面に關する反度速度恒数、 S は多孔物質の單位體積に關する specific surface、 $f(c)$ は濃度の函数として反應速度をあらはし、一分子反應の時は $f(c)=c$ 、二分子反應の時は $f(c)=c^2$ 。而して dimension の考察より、

$$c = c_0 \phi \left(x \sqrt{\frac{kS}{D}}, c_0 \right) \quad (2)$$

ϕ は (1) を積分して得られる。 c_0 に於て反應の有効なる深さは

$$\xi \sim \sqrt{\frac{D}{kS}} \quad (3)$$

巨視的反應速度 (外表面の單位面積に關して) w は

$$w \sim kS\xi \sim \sqrt{DkS} \quad (4)$$

即ち觀察する反應速度は速度恒数の平方根に比例する。Arrhenius の法則より A を活性化熱とすれば

$$k \sim e^{-\frac{A}{RT}} \quad (5)$$

$$\therefore w \sim \sqrt{k} \sim e^{-\frac{A}{2RT}} \quad (6)$$

即ち活性化熱は不均一反應に對して眞のものゝ半分となる。次に n 次の反應については $f(c)=c^n$

$$D \frac{d^2c}{dx^2} = kSc^n \quad (7)$$

$\zeta = \frac{c}{c_0}$, $\xi = \frac{x}{\frac{1-n}{2} \sqrt{D/kS}}$ として代入すれば

$$\frac{d^2\zeta}{d\xi^2} = \zeta^n \quad (8)$$

$\zeta = \phi(\xi)$ を決定すれば c_0 , k , D , S に對して一般解を得る。

$$c = c_0 \phi \left(\frac{x}{c_0^{\frac{1-n}{2}} \sqrt{D/kS}} \right) \quad (9)$$

觀察する反應速度は

$$\int_0^\infty kSc^n dx = kSc_0^n \cdot c_0^{\frac{1-n}{2}} \sqrt{\frac{D}{kS}} \times \int_0^\infty \phi^n(\xi) d\xi \equiv c_0^{\frac{n+1}{2}} \sqrt{DkS} \dots (10)$$

intermediate region の反應次數 $\frac{n+1}{2}$ は diffusional region に於ける 1 次及び kinetical region に於ける n 次の算術平均である。

温度を次第に上昇させると活性化熱が半分になる様な intermediate region に達する。従來之は反應機構の變化によるものと考へられて居たが、今の考察によれば温度の上昇により多孔物質の表面の一部が消失したものであらうと考へられる。

intermediate region より kinetical region への轉移の條件は反應が觸媒の中心へ伝透する事であり従つて

$$\xi = c_0^{\frac{n-1}{2}} \sqrt{\frac{D}{kS}} = r_0, \quad \frac{r_0^2 c_0^{n-1} kS}{D} = 1 \quad (11)$$

r_0 は半径である。又 diffusional region への轉移は反應速度が外表面への擴散に等しい時である。

$$\alpha c_0 = c_0^{\frac{n+1}{2}} \sqrt{DkS}, \quad \frac{DkSc_0^{n-1}}{a^2} = 1 \dots (12)$$

a は diffusional exchange の係数である。故に intermediate region では k は

$$\frac{D}{r_0^2 c_0^{n-1} S} < k < \frac{a^2}{DS c_0^{n-1}} \quad (13)$$

の範圍で變化する。従つて k が變化する極限の比は $a^2 : \frac{D^2}{r_0^2}$ である。故に intermediate region に於ては觀察せる反應速度 w は $a : \frac{D}{r_0}$ に比例して變化する。

反對に觸媒を反應瓦斯の強い流れの中に置いた時は、高温では反應の範圍が縮小して孔の直径の程度に迄なり、最早上の式は適用されない様になる。

(長谷川)